

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130005
(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.CI. C01B 17/24
C08G 75/04

(21)Application number : 08-284977 (71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
SEKIYU SANGYO KASSEIKA
CENTER

(22)Date of filing : 28.10.1996 (72)Inventor : CHIGA MINORU
KOYAMA YOSHINARI

(54) PRODUCTION OF LITHIUM SULFIDE AND PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high purity Li₂S without using H₂S for a raw material and under a mild condition by allowing NaSH to react with LiCl and de- hydrogensulfidation after removing the deposited NaCl.

SOLUTION: NaSH and LiCl are allowed to react with each other in a non- protonic organic solvent (e.g. N-methyl-2-pyrolidone) preferably at $\geq 0^\circ$ C, particularly 0-130° C to produce LiSH and NaCl and after the deposited NaCl is removed, de-hydrogensulfidation is performed preferably at 130-200° C, particularly 170-190° C. The resultant Li₂S is allowed to react with a polyhalogenated aromatic compound (e.g. paradichlorobenzene) in the aprotic organic solvent to produce a high molecular weigh polyarylene sulfide. LiCl by produced at this time is recovered and reused at it is.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-130005

(43)公開日 平成10年(1998)5月19日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 B 17/24
C 0 8 G 75/04

識別記号

F I
C 0 1 B 17/24
C 0 8 G 75/04

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-284977

(22)出願日 平成8年(1996)10月28日

(71)出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都港区芝五丁目6番1号
(71)出願人 590000455
財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(72)発明者 千賀 実
千葉県市原市姉崎海岸1番1号
(72)発明者 小山 義成
千葉県市原市姉崎海岸1番1号
(74)代理人 弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 硫化リチウムの製造方法及びポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57)【要約】

【目的】 原料に硫化水素を用いず、かつ温和な条件下において高純度の硫化リチウムを得ることができる硫化リチウムの製造方法を提供する。また、副生する塩化リチウムをそのまま回収し再利用でき、かつ分子量の高いポリアリーレンスルフィドを製造する方法を提供する。

【構成】 非プロトン性有機溶媒中で水硫化ナトリウムと塩化リチウムとを反応させて水硫化リチウム(Li₂S)と塩化ナトリウムを製造し、次いで析出した塩化ナトリウムを除去したのち、脱硫化水素することにより硫化リチウム(Li₂S)を生成する。また、このようにして得られた硫化リチウムとポリハロゲン化芳香族化合物を非プロトン性有機溶媒中で反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非プロトン性有機溶媒中で水硫化ナトリウムと塩化リチウムとを反応させて水硫化リチウムと塩化ナトリウムを製造し、次いで析出した塩化ナトリウムを除去したのち、脱硫化水素することを特徴とする硫化リチウムの製造方法。

【請求項2】 前記水硫化リチウムの生成時の反応温度が、0℃以上であり、かつ前記脱硫化水素化時の反応温度が、130～200℃であることを特徴とする請求項1記載の硫化リチウムの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の製造方法で得られた硫化リチウム、及びポリハロゲン化芳香族化合物を非プロトン性有機溶媒中で反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項4】 ポリハロゲン化芳香族化合物がポリ塩化芳香族化合物であることを特徴とする請求項3に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は硫化リチウムの製造方法に関する。さらに詳しくは電気、電子分野、高剛性材料分野で好適に用いられるポリアリーレンスルフィドの合成原料として特に有用な硫化リチウムの製造方法に関する。さらには、該製造方法によって得られた硫化リチウムを用いるポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、硫化リチウムは、単体リチウムと硫黄とを融点以上に加熱して反応させて形成する方法 (Troost L. Ann. Chim. Phys., 1875, v. 51(3), p. 103) や、また、硫酸リチウムを加熱しながら炭素、水素、またはアンモニアで還元して形成する方法 (ケ・ヴェ・サムソノフ, エス・ヴェ・ドロズドワ著 硫化物便覧一物性と状態図一) により製造することが行われていた。

【0003】 しかし、このような製造方法における条件は非常に過酷なものであり、そのプロセスは複雑かつ過酷な条件に耐えられるような強固なものでなければならなかった。これに対し、本発明者らは、特開平07-330312号において、硫化水素と水酸化リチウムを用いて温和な条件で硫化リチウムを製造する方法を提案した。しかしながら、この方法では硫化水素を原料として用いるのであるが、硫化水素が毒性を有する物質であるため、その製造及び取り扱いにおいて特殊な設備を必要としたり、製造プラントの立地条件に制約を受けるなど、種々の問題が指摘されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、原料に硫化水素を用いず、かつ温和な条件において高純度の硫化リチウムを得ること

ができる硫化リチウムの製造方法を提供することを目的とする。また、前記方法によって得られた硫化リチウムを用いることにより、副生する塩化リチウムをそのまま回収し再利用でき、かつ分子量の高いポリアリーレンスルフィドを製造する方法をも提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の方法を用いることにより上記目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、非プロトン性有機溶媒中で、好ましくは反応温度が0℃以上において、水硫化ナトリウムと塩化リチウムとを反応させて水硫化リチウムと塩化ナトリウムを製造し、次いで析出した塩化ナトリウムを除去したのち、好ましくは反応温度が130～200℃において、脱硫化水素することを特徴とする硫化リチウムの製造方法を提供するものである。また、かかる製造方法で得られた硫化リチウム及びポリハロゲン芳香族化合物を非プロトン性有機溶媒中で反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下に、本発明の実施の形態を説明する。以下、本発明を具体的に説明する。

1. 硫化リチウムの製造方法

(1) 水硫化リチウムと塩化ナトリウムの生成及び塩化ナトリウムの除去

本願にかかる硫化リチウムの製造方法においては、まず、非プロトン性有機溶媒中で水硫化ナトリウムと塩化リチウムとを反応させて水硫化リチウムと塩化ナトリウムを生成する。

【0007】 ①非プロトン性有機溶媒

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0008】 これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、前記アミド化合物としては、たとえば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミド等を挙げることができる。また、前記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルチルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N

—エチル—2—ピロリドン, N—イソプロピル—2—ピロリドン, N—イソブチル—2—ピロリドン, N—ノルマルプロピル—2—ピロリドン, N—ノルマルブチル—2—ピロリドン, N—シクロヘキシル—2—ピロリドン, N—メチル—3—メチル—2—ピロリドン, N—エチル—3—メチル—2—ピロリドン, N—メチル—3, 5—トリメチル—2—ピロリドン, N—メチル—2—ピペリドン, N—エチル—2—ピペリドン, N—イソプロピル—2—ピペリドン, N—メチル—6—メチル—2—ピペリドン, N—メチル—3—エチル—2—ピペリドンなどを挙げることができる。

【0009】また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素, N, N'—ジメチルエチレン尿素, N, N'—ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド, ジエチルスルホキシド, ジフェニルスルホン, 1—メチル—1—オキソスルホラン, 1—エチル—1—オキソスルホラン, 1—フェニル—1—オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1—メチル—1—オキソホスホラン, 1—ノルマルプロピル—1—オキソホスホラン, 1—フェニル—1—オキソホスホランなどを挙げることができる。

【0010】これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN—アルキルカプロラクタム及びN—アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN—メチル—2—ピロリドンである。

【0011】②水硫化ナトリウム (NaHS)

本発明に用いられる水硫化ナトリウムとしては、特に制限はなく、高純度である限り市販の製品を使用することができる。また、水酸化ナトリウムと硫化水素との反応によって得られたものでもよい。入手及び輸送の容易さの点から水溶液が用いられる。

【0012】③塩化リチウム (LiCl)

本発明に用いられる塩化リチウムとしては特に制限はない。ポリアリーレンスルフィド製造における副生物として得られる塩化リチウムを用いてもよい。この場合、副生した塩化リチウムを晶析等の操作により精製したものでもよく、また、非プロトン性有機溶媒に溶けた溶液状態であってもよい。

【0013】④塩化ナトリウムの除去

水硫化リチウムと塩化ナトリウムが生成するが、ここで固体として生成した塩化ナトリウムを除去する。除去方法は特に問わない。濾過や遠心分離等、通常用いられる方法により行えばよい。この場合、溶媒中に水硫化リチウムは溶けているが、塩化ナトリウムは溶けていない状

態であることが、分離除去の点から望ましいが、この状態にあるためには、溶媒中に存在する水の割合は少なくとも50モル%未満であることが望ましい。

【0014】④使用割合

水硫化ナトリウムと塩化リチウムの使用割合（モル比）（水酸化ナトリウム/塩化リチウム）は、等量反応であることから、通常0.8~1.2の範囲で選ばれ、特に0.95~1.05が好適である。

⑤水硫化ナトリウムと塩化リチウムとの反応方法

該反応方法については特に制限はないが、反応容器中に前記非プロトン性有機溶媒と塩化リチウムとを投入し、塩化リチウムを非プロトン性有機溶媒に溶解させた後、水硫化ナトリウムを加えるのが、反応を円滑に進行させる点から好ましい。水硫化ナトリウムは一度に加えてもよいが、適宜分割して徐々に加えてもよい。

【0015】この場合の反応温度は、0℃以上が好ましく、0~130℃がさらに好ましい。0℃未満であると反応速度が著しく遅くなるため、合成にかかる時間が長くなりプロセス上不経済となる。また、系に存在する水分が凝固したり、生成した水硫化リチウムの非プロトン性有機溶媒溶液の粘度が上昇し、塩化ナトリウムの分離に支障をきたすことになる。また、130℃を超えると反応溶媒中に存在する水の沸騰を引き起こす等の問題を生じ、そのため加圧することが必要になるなど、プロセス的に不利なものとなる。さらに、生成した水硫化リチウムどうしが更に反応し、固体である硫化リチウムが生成して、塩化ナトリウムとの分離が困難になるおそれもある。

【0016】水硫化ナトリウムと塩化リチウムとの反応自体は瞬時に進行するが、反応を完結させるため、水硫化ナトリウム投入後、1分程度保持するのが好ましい。

(2) 水硫化リチウムの脱硫化水素による硫化リチウムの生成

本発明においては、前述のように水硫化リチウムを生成したのち、その反応液中の水硫化リチウム(LiSH)を脱硫化水素し、高純度の硫化リチウム(Li₂S)を生成する。

【0017】この脱硫化水素を行う際の反応温度は、130~200℃が好ましく、170~190℃がさらに好ましい。130℃未満であると反応速度が著しく遅く、脱硫化水素時間が長くなりプロセス上不経済であり、200℃を超えると溶媒の沸点を超える場合があり、合成に圧力容器の使用が必要となり不経済である。また、反応時間については、0.5~5時間が好ましく、0.5~2時間がさらに好ましい。

【0018】0.5時間未満であると反応時間が不足し、製品中に水硫化リチウムが混在し、硫化リチウムの純度の低下をきたし、5時間を超えると反応時間が長くなり、反応槽の大型化につながりプロセス上不経済である。

2. ポリアリーレンスルフィドの製造方法

本発明においては、非プロトン性有機溶媒中で前述の製造方法で得られた硫化リチウムとポリハロゲン化芳香族化合物、好ましくはポリ塩化芳香族化合物とを重合することを特徴とする。具体的に以下説明する。

(1) 重合成分

①非プロトン性有機溶媒

重合工程に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、先に硫化リチウムの製造方法において、水硫化リチウムと塩化ナトリウムの生成において挙げた非プロトン性有機溶媒を使用できる。

【0019】これら各種の非プロトン性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

②硫化リチウム

本発明に用いられる硫化リチウムは、先に述べた方法により製造されたものである。

③ポリハロゲン化芳香族化合物

本発明に用いられるポリハロゲン化芳香族化合物としては、特に制限はないが、ポリアリーレンスルフィドの製造に用いられる公知の化合物を好適例として挙げることができる。好ましくはポリ塩化芳香族化合物

たとえば、m-ジハロベンゼン、p-ジハロベンゼン等のジハロベンゼン類；2, 3-ジハロトルエン、2, 5-ジハロトルエン、2, 6-ジハロトルエン、3, 4-ジハロトルエン、2, 5-ジハロキシレン、1-エチル-2, 5-ジハロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチル-3, 6-ジハロベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2, 5-ジハロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 5-ジハロベンゼンなどのアルキル置換ジハロベンゼン類またはシクロアルキル置換ジハロベンゼン類；1-フェニル-2, 5-ジハロベンゼン、1-ベンジル-2, 5-ジハロベンゼン、1-p-トルイル-2, 5-ジハロベンゼン等のアリール置換ジハロベンゼン類；4, 4'-ジハロビフェニル等のジハロビフェニル類；1, 4-ジハロナフタレン、1, 6-ジハロナフタレン、2, 6-ジハロナフタレン等のジハロナフタレン類などを挙げることができる。

【0020】これらのポリハロゲン化芳香族化合物における複数個のハロゲン元素は、それぞれフッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なっていてもよいが、特に塩素のものが好ましく用いられる。これらの中でも、好ましいのはジハロベンゼン類であり、特に好ましいのはp-ジクロロベンゼンを50モル%以上含むものである。

(2) 使用割合

前記硫化リチウムとポリハロゲン化芳香族化合物との重合開始時の配合割合は、モル比で、ポリハロゲン化芳香族化合物/硫化リチウム=0.90~1.30とすることが好ましく、0.95~1.25がさらに好ましく、中でも0.95~1.20とすることが最も好ましい。モル比を0.90~1.30とすることにより重合反応が円滑に進む。

【0021】前記硫化リチウムと非プロトン性有機溶媒との配合割合は、モル比で、硫化リチウム/非プロトン性有機溶媒=0.05~0.50とすることが好ましく、0.10~0.30がさらに好ましく、中でも0.10~0.25とすることが最も好ましい。モル比を0.05~0.30とすることにより重合反応が円滑に進む。

【0022】非プロトン性有機溶媒中に含まれる水分量は、硫化リチウム1モル当たり、2.5モル以下とすることが好ましい。2.5モルを超えると、重合が進行せず、高分子量のポリアリーレンスルフィドを得ることができない。本発明においては、必要に応じて、活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物、1分子中に3個以上のハロゲン原子を有するハロゲン化芳香族化合物、およびハロゲン化芳香族ニトロ化合物などの分岐剤を適当に選択して反応系に添加し、これを使用することもできる。

【0023】必要に応じて使用される前記分岐剤の使用割合は、前記硫化リチウム1モルに対し、通常、0.005~0.05モル、好ましくは0.001~0.02モルである。

(3) 重合条件

非プロトン性有機溶媒における硫化リチウムとポリハロゲン化芳香族化合物との重合反応としては、ポリアリーレンスルフィドが生成する条件であれば特に制限はない。具体的には、予備重合後本重合することが、より高分子量のポリアリーレンスルフィドを重合することができ、反応時間も短くすることができるため好ましい。まず予備重合の条件としては、重合温度が、180~245℃が好ましく、さらに好ましくは200~245℃である。また、このポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が好ましくは80%以上、さらに好ましくは80~95%となる条件で予備重合を行なうことが好ましい。重合温度が180℃未満であると予備重合が不十分になり、245℃を超えると重合系において、ポリマー相が攪拌翼に凝集、付着するおそれがある。本重合としては、重合温度が235~280℃が好ましく、特に好ましくは240~280℃である。また、このポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が90~99%となるまで重合させることができることが好ましい。

(4) 硫化リチウムとポリ塩化芳香族化合物とを反応させると、非プロトン性有機溶媒中に、ポリアリーレンスルフィドと副生物としての塩化リチウムが生成するが、

本発明においては、ポリアリーレンスルフィドを分離した後に残る塩化リチウムの非プロトン性有機溶媒溶液をそのまま出発物質として再利用できるという利点がある。即ち、ポリアリーレンスルフィドを分離した後に残る塩化リチウムの非プロトン性有機溶媒溶液に水硫化ナトリウムを投入すれば、先に述べた本発明である硫化リチウムの製造方法そのものであり、プロセス上効率的に連続的にポリアリーレンスルフィドの製造を行うことが可能となる。

【0024】以下に、実施例によってさらに具体的に説明する。

【実施例1】

硫化リチウム(Li₂S)の製造方法

①水硫化リチウム(LiSH)の生成

攪拌翼のついた500ミリリットルフラスコに、塩化リチウム12.72 g (0.3モル) 及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 300ミリリットルを加え、攪拌しながら塩化リチウムを溶解させた。溶解した後に、濃度4.9重量%の水硫化ナトリウム(三協化成製) 34.32 g (0.3モル) を加え、約10分間反応させた。生成した沈殿物を濾過により分離し、これをアセトンにて繰り返し洗浄し、24時間減圧乾燥した。その結果、16.07 g の白色粉末が得られた。得られた白色粉末を元素分析したところ、Na/C = 1/1 (モル比) であり、かつX線回折結果もNaC₁のものと一致した。

【0025】一方、濾過により得られた溶液部分について、その一部をサンプリングして、LiとSについて定量分析したところ、Li/S = 1/1 (モル比) となつていて、LiSHであることが確認された。

②硫化リチウム(Li₂S)の生成

上記で得られたLiSH溶液300 g を攪拌翼のついた500ミリリットルフラスコに入れ、窒素気流下昇温した。昇温に伴い、硫化水素と思われるガスが発生し、また副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。180℃に達した時点で昇温を停止し、3時間反応させた。

【0026】反応終了後、固体物が溶媒中に析出していた。冷却後ガラスフィルターに内容物をあけ減圧濾過した。固体物をNMPにて3回洗浄し、さらにアセトンで2回洗浄した。乾燥後収量を測定したところ、当初のLiSHのLiがすべてLi₂Sに変換されたと仮定した場合の9.2%の収率であった。また、得られた白色粉末のX線回折を測定したところ、試薬のLi₂Sのものとその回折ピークが一致した。

【実施例2】

ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法

攪拌翼のついた1リットルステンレス製オートクレーブに、実施例1で得られた硫化リチウム(Li₂S) 0.7モル (32.16 g)、パラジクロロベンゼン0.7モル (102.91 g)、水0.35モル (6.3 g) 及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 303ミリリットルを仕込み、220℃まで昇温し2時間予備重合を行った。予備重合終了後更に、温度を260℃まで昇温し、3時間重合した。この間の攪拌回転数は300 rpmであった。

【0027】重合終了後、反応液を冷却し、得られたポリマーを水及びアセトンで順次洗浄し、乾燥を行うことによりポリアリーレンスルフィドを得た。このポリアリーレンスルフィドをα-クロロナフタレンに0.4 g/dlの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウベローデ粘度計を用いて粘度を測定した。その結果、このポリアリーレンスルフィドの固有粘度は、 $\eta_{inh} = 0.24$ dl/gであった。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように本発明によって、簡単な手段によって原料に硫化水素を用いず、かつ温和な条件において高純度の硫化リチウムを得ることができ。また該方法によって得られた硫化リチウムを用いることにより、副生する塩化リチウムをそのまま回収し再利用でき、かつ分子量の高いポリアリーレンスルフィドを製造することができる。